

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

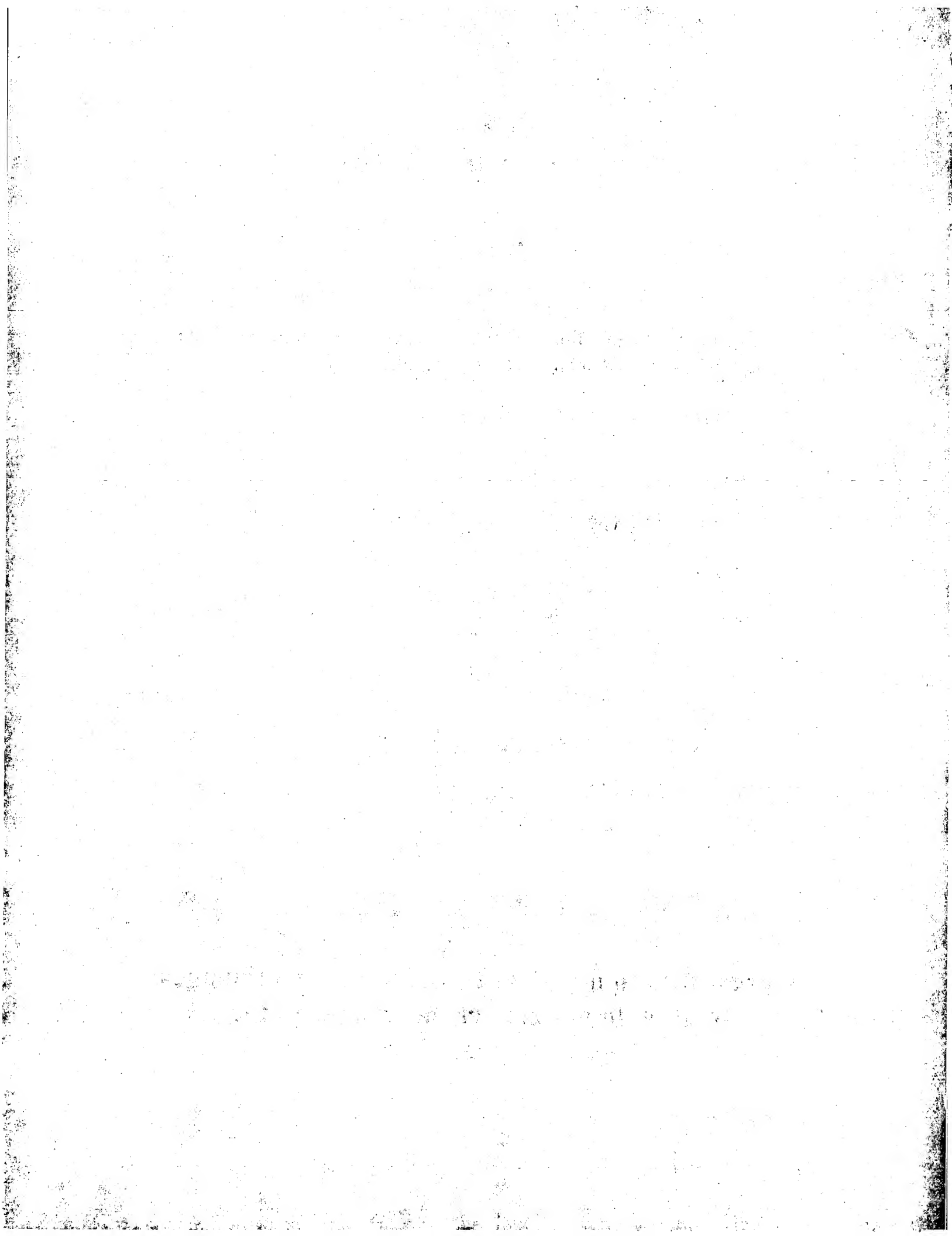
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



Intern. Class: C07 C 149/32

German Patent Office

Patent Disclosure

DE 33 21 501 A1

File number: P 33 21 501.4
Date of application: June 15, 1983
Date of disclosure: December 20, 1984

Applicant: Chemische Werke Hüls

Inventor: Küpper, Friedrich-Wilhelm, Dr.;
Höving, Heinrich, 4370 Marl, DE

Polymerizable ester of acrylic acid and methacrylic acid with aromatic thioether alcohols and process for their production

Subjects of the invention are polymerizable ester of acrylic acid and methacrylic acid with aromatic thioether alcohols of the general formula I

Formula

whereby $m = 0$ or 1 , $n = 1$ to 3 , $R' =$ aromatic rest, and $R = H$ or CH_3 .

Thioetheralcohols with C_1 to C_4 alkyl ester of the acrylic acid or the methacrylic acid are converted at 30 to 120 °C in the presence of transesterification catalysts as well as in the presence of polymerization inhibitors for their production.

- 1 -

Patent Claims:

1. Polymerizable ester of acrylic acid and methacrylic acid with aromatic thioether alcohols of the general formula I

Formula I

whereby $m = 0$ or 1 , $n = 1$ to 3 , $R =$ aromatic rest, $R' = H$ or CH_3 .

2. Polymerizable ester of acrylic acid and methacrylic acid of Formula I according to Claim 1, whereby m stands for 0 , $n = 1$ to 3 , $R =$ phenyl, and $R' = H$ or CH_3 .
3. Process for the production of polymerizable esters of acrylic acid and methacrylic acid with aromatic thioether alcohols, which can be produced by addition of at least one and at the most three ethylene oxide molecules to aryl mercaptans and aryl methyl mercaptans, and are structured according to the following general formula

Formula

whereby $m = 0$ or 1 , $n = 1$ to 3 , $R =$ aromatic rest, characterized by transesterification of the thioetheralcohols with C_1 - to C_4 - alkyl ester of the acrylic acid or the methacrylic acid at 30 to $120^\circ C$ in the presence of transesterification catalysts as well as in the presence of polymerization inhibitors such as phenolic stabilizers.

- 2 -

4. Process according to Claim 3, characterized by using oxethylates of the thiophenols with 1 to 3 ethylene oxide groups as thioetheralcohol.
5. Process according to Claims 3 and 4, characterized by preferably using as transesterification catalysts p -toluolsulfonic acid or alkoxides of tri and tetra-valent metals such as aluminum propylate or titanium alkoxide with 2 to 4 carbon atoms in the alkoxy group, preferably titaniumtetrabutylate.
6. Process according to Claims 3 to 5, characterized by converting the alkyl ester of acrylic acid and methacrylic acid with 2 to 4 carbon atoms in the presence of titanium-containing catalysts.
7. Process according to Claim 6, characterized by converting ethyl ester.
8. Process according to Claims 3 to 7, characterized by the reaction temperature being 65 to $95^\circ C$.

9. Process according to Claims 3 to 8, characterized by using as polymerization inhibitors sterically hindered phenols with low vapor pressure as well as possibly additional copper powder.

- 3 -

Polymerizable ester of acrylic acid and methacrylic acid with aromatic thioetheralcohols and process for their production

The subject of the invention are novel esters of acrylic and methacrylic acid with aromatic thioether alcohols, which can be produced by addition of at least one and at the most three ethylene oxide molecules to aryl mercaptans and aryl methyl mercaptans, and a process for producing said novel acrylic acid ester and methacrylic acid ester by transesterification of the alkyl ester of acrylic acid or methacrylic acid with 1 to 4 carbon atoms in the alcohol component with thioetheralcohols in the presence of alkoxides of tri and tetra-valent metals, preferably the tetra-valent titanium, or acidic catalysts as well as in the presence of polymerization inhibitors and possibly solvents.

It is known that (meth)acrylic acid ester can be produced by direct esterification of alcohols with (meth)acrylic acid with the removal of condensate water, preferably in the presence of a transfer agent. (Meth)acrylic acid ester is also obtained by conversion of alcohols with (meth)acryloylchloride, preferably with the addition of an amount of base sufficient to bind the hydrogen-halogen, or by transesterification of higher boiling alcohols with (meth)acrylic acid alkyl ester of lower boiling alcohols in the presence of acidic catalysts or of alkoxides of different metals, while distilling off the more volatile alcohol from the equilibrium mixture of the transesterification. It is important that the polymerization of the reactive ester be prevented or minimized by addition of stabilizers ("Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", Volume 7 (1973) pages 87 ff.; H. Rauch-Puntigam and T. Völker "Acryl- und Methacrylverbindungen" (Springer Pub., 1967), or J. Haken "Synthesis of Acrylic Esters by Transesterification" (Noyes Development Corporation, Park Ridge, N.J., 1967).

- 4 -

It is furthermore known that the properties of a polymer can be significantly influenced by the presence of heteroatoms in the alkyl group of alkyl acrylates. For example, several of the alkoxy alkyl acrylates synthesized by Rehberg and collaborators (US-PSS 23 96 434, 24 58 888, and J. Org. Chem. 14 (1949), P. 1094 ff) find use as comonomers in the production of polyalkylacrylates in order to increase the resistance of these types of rubbers towards hydrocarbon oils, which decrease with increasing length of the alkyl rest,

without causing the properties improved by the longer alkyl rest to significantly deteriorate at lower temperatures (J. Lawler et al., Rubber Age 100, (1968) 6, p 47 ff., or R. D. DeMarco, Gummi, Asbest, Kunststoffe 32 (1979) 9, p. 588). The same goal – namely the reduction of swelling of polyacrylate rubbers in hydrocarbons while maintaining the excellent low temperature characteristics – has been attempted by the introduction of perfluoroalkyl groups (F. A. Bovey et al., J. Polym. Sci., 15 (1955), 520 or 537), as well as by cyanthia alkyls (J. H. Prager et al., J. Polymer Sci., Part A, 2 (1964) 1941) and by alkylthioalkyl rests of different lengths (R. M. McCurdy et al., J. Polym. Sci., Part A, 2 (1964) 1185).

- 5 -

Sulfur-containing monomeric thioester of (meth)acrylic acid have also been described already. Various alkyl and arylthio acrylates or thiomethacrylates are obtained according to US-PS 24 75 246 by conversion of β -chloro-propionic acid chloride with appropriate mercaptans to thioalkyl or thioaryl esters while giving off halogen hydrocarbons from these intermediates. A better oil solubility of polymers produced therefore and used as a motor oil additive is supposedly achieved by the presence of sulfur.

The α,β -dibromopropionic acid chloride that is even more expensive than the α,β -chloropropionic acid chloride has also been used, and the α,β -dibromopropionic acid thioester created by the reaction with mercaptans is converted by dehalogenation with sodium iodine into alkylthioacrylates (C. S. Marvel, et al., J. Polymer Sci. 14 (1956) 59).

Cause of this elaborate detour in the synthesis of alkyl or arylthio(meth)acrylates are not only the undesired polymerization of the monomers, but the easily occurring addition of mercaptides to activated $C=C$ - double bonds (C. D. Hurd et al., J. Am. Chem. Soc. 69 (1947) 2328). Only very poor yields of thioacrylic acid ester and thiomethacrylic acid ester have been obtained by the conversion of (meth)acrylic acid chloride, two particularly reactive and difficult to handle components, with mercaptides such as those of sodium (G. Sumrell et al., J. Am. Chem. Soc., 80 (1958) 2509), or of lead (G. Braude, J. Org. Chem., 22 (1957) 1675).

The protection of the (meth)acrylic acid $-C=C-$ bond in the conversion with mercaptans by the method described in DE-OS 32 06 775 with the Diels-Adler reaction of (meth)acrylic acid chlorides with cyclopentadiene to biscycloheptencarbonylchloride, and the thermal cleavage of the cyclodiolefine after the thioester has been formed will remain limited to the production of special, high-value thio(meth)acrylates, since otherwise the economics of the process would not be attractive.

- 6 -

The monomers with a thioester bond obtained by these various methods can be converted with common initiators according to a radical mechanism into comb-shaped polymers. It is a disadvantage in some cases that these polymers exhibit higher softening points than the corresponding acrylates that are free of sulfur (C. S. Marvel et al., J. Polym. Sci. 19 (1956) 59, as well as G. Sumrell et al., J. Am. Chem. Soc. 81 (1959) 4308), and tend strongly in part towards crosslinking in the series of methacrylates.

Poly(thioalkyl acrylates) exhibit an increased glass transition temperature compared to sulfur-free polyalkylacrylates, i.e. comb-shaped polymers with a thioether bond (R. M. McCurdy, J. H. Prager, and J. Polym. Sci. A 2 (1964) 1185). The monomeric thioalkyl acrylates are obtained in this case from different thioalkanols, which are obtained by conversion of odor-intensive alkyl mercaptans with ω -chloro alcohols, with acrylic acid chloride in benzoic solution in the presence of an equivalent amount of dehydrated triethylamine at low temperatures, whereby a yield with higher molecular weight of the component, i.e. with increasing chain length of the alkylthioalkyl group clearly decreases. The production of monomeric alkylthioalkylester that can be polymerized with α,β -unsaturated monocarboxylic acids of alkylthioalkanols with 3 to 30 (preferably 8 to 15) carbon atoms without the use of expensive and otherwise difficult to handle chlorides of said monocarboxylic acids, but the esterification of esters of said carboxylic acids with the alkylthioalkanols is also claimed in US-PS 31 09 021.

- 7 -

However, these esters have low refractive indices. According to the US-PS, conventional acidic transesterification catalysts such as p-toluene sulfonic acid, for example, shall not cause the formation of the desired alkylthioalkyl ester (loc. cit., Column 1, lines 32 to 36), on the other hand it is recommended not to use alkaline transesterification catalysts such as alkali metal alkoxides due to the already mentioned side reactions. Multifunctional metal alkoxides are recommended transesterification catalysts that are effective, which can also be added in the presence of sterically hindered phenols used to prevent the polymerization of the monomers so that relatively large yields of the desired alkylthioalkyl ester (column 2, line 10 and 11) can be achieved. Preferred are titanium alkoxides such as titaniumtetrabutoxide, -tetraisopropoxide, -tetraethoxide, and tetramethoxide (column 2, line 29 and 41, ff.). Methylmethacrylate shall be preferably used as unsaturated ester, since the transesterification of the preferably used higher alkylthioalkanols can be driven to an almost complete consumption of the thioalkanol due to the low boiling point of methanol, and only small losses have to be accepted due to polymerization (column 3, line 5 ff.). Even though it is stated that more details regarding the reaction conditions are unnecessary, for example the molar ratio of reactants or the temperatures, since this is a conventional reaction (for example, column 3, lines 23 to 30), it is mentioned on the other hand that unsaturated monocarboxylic acids among the obviously preferred methyl ester have to be distilled off at any high temperature until complete conversion is achieved, that for higher boiling alcohols however both the reaction as well as the separation of the liberated alcohol should be conducted under reduced pressure for higher boiling alcohols in order to avoid significant reductions in yield due to polymerization.

- 8 -

Complete conversion shall be able to be achieved at preferred reaction conditions in one to three hours.

Since the known, sulfur-containing polyacrylates exhibit the listed disadvantages, components with more favorable properties are being looked for.

Since these polymers are new, the task of the invention also consisted in developing a simple process which allows for the specific production of aromatic thioetheralkyl(meth)acrylates.

This task is solved according to the invention by the statements provided in the patent claims.

The new, polymerizable ester of acrylic acid and methacrylic acid with aromatic thioetheralcohols of the general formula

Formula

whereby $m = 0$ or 1 , preferably 0 , $n = 1$ to 3 , $R' = H$ or CH_3 , and R is an aromatic rest, preferably phenyl groups,

- 9 -

especially

2-[phenylmercapto]ethylacrylate
2-[2'-phenylmercaptoethoxy]-ethylacrylate
2-[2'-(2''-phenylmercaptoethoxy)ethoxy]ethylacrylate
2-[phenylmercapto]ethylmethacrylate
2-[2'-phenylmercaptoethoxy]-ethylmethacrylate
2-[2'-(2''-phenylmercaptoethoxy)ethoxy]ethylmethacrylate

have surprisingly high refractive indices that are of particular interest for the production of polymers with a high refractive index and low glass transition temperatures. Another advantage of the ester of the invention are their low vapor pressure as well as the surprisingly good thermal resistance of the polymers obtained there from; furthermore their property of practically not tending to crosslink during polymerizations in contrast to the methacrylates of aliphatic mercaptans.

The interest in these components is high, since the incorporation of the aromatic rests does not only influence the physical properties of the monomers such as vapor pressure, but also since desirable differences are present in the values of properties – compared to the

polymers from alkylthioether(meth)acrylates of the same number of hydrocarbon – of polymers created there from.

Furthermore, the claimed esters are also of interest from an economic viewpoint, since the arylmercaptans are easily obtained via sulfochlorination with subsequent reduction of the arylsulfochloride, and the arylalkylmercaptans via conversion of available arylalkyl halogenides, and since some of them are already produced on a large technical scale.

- 10 -

Further, the addition of ethylene oxide to mercaptans in the presence of basic catalysts proceeds without problems and at high selectivity during the first stage (to the aryl(alkyl)mercaptoethanols; see H. Lemaire, "Polyoxyethylene Mercaptans" in M. J. Schick "Nonionic Surfactants: Vol. I (1967), p 175 ff).

It has been surprisingly found that these kinds of easily obtainable and not malodorous thioetheralcohols with aromatic end groups can be converted by transesterification with known alkyl esters of methacrylic acid and the acrylic acid while distilling off volatile alcohol at conditions according to the invention into polymerizable, sulfur-containing esters of the acrylic acid and the methacrylic acid. It has been especially surprising in view of the reservations according to the state of the art against the production of high boiling thio(ether)ester of unsaturated monocarbonic acids in general, and in view of the frequently required production of expensive intermediates for the protection of the polymerizable alkene functionality, but also in view of the uncertain teachings with regard to the choice of suitable transesterification catalysts and the ambiguous information on suitable alkyl ester of unsaturated monocarbonic acids, that the production of the monomers of the desired type by the process of this invention is successful in a simple and economical manner.

Despite the fact that US-PS 31 09 021 represents a method for the production of alkylthioalkyl ester of α,β -unsaturated monocarbonic acids, reservations exist towards the state of the art with regard to the suitability of this process for the production of monomers of this invention with aromatic thioether alcohols.

- 11 -

For example, it is known from the literature (C. Seebach et al., Synthesis 1982, 138 and Halv. Chim. Acta 65 (1982) 1197), that titanium acid tetra methyl ester can only be utilized as a catalyst by applying certain measures that increase the solubility (loc. cit.) due to its low solubility for the titanium-catalyzed transesterification with the formation of carbonic acid methyl ester. However, in US-PS 31 09 021 not only the use of titanium tetra methylate as a catalyst has been recommended (column 2, line 44, and column 5, line 2), but apparently methyl ester of unsaturated monocarbonic acids are especially preferred due to the low boiling point of the liberated methanol. Also, the information is not available with regard to the molar ratio of the reactants, especially however in regard to

the reaction temperatures and distillation temperatures, which have to be applied in the use of long chain thioetheralcohols, such as the mentioned 12-dodecylmercaptododecanols, γ -docosylmercaptopropanols, and β -octacosylmercaptoethanols, at which polymerization does not occur. This is incomprehensible in light of the mentioned observations about undesired polymerizations, so that one also has to doubt the high yields that are only proven by one example.

The transesterification of the thioether-alkyl-(meth)acrylic acid ester containing aromatic groups is possible in a simple manner with the choice of the transesterification catalyst according to this invention. The required use of expensive and unstable, but also physiologically dangerous acid chlorides, which therefore have to be handled with care, is also not required by the process of this invention, such as elaborate detours for the protection of the C=C-bond of the carbonic acid in the reaction with mercaptans, as is the case with the process according to the state of the art – except with the process according to US-PS 31 09 021.

- 12 -

According to the process of this invention, ester of the acrylic acid and methacrylic acid with aromatic thioetheralcohols, which are created by the addition of one to three ethylene oxide molecules to aryl and arylmethylmercaptans, are created by

- (a) reacting the aromatic thioetheralcohol with alkyl esters of methacrylic acid and acrylic acid with one to four carbon atoms in the alcohol component under inert gas at normal pressure or at slightly reduced pressure, and by continuously removing the liberated, easily boiling alcohol as such, or as azeotrope with the alkyl(meth-)acrylate utilized with an excess, or with an inert coupling agent from the ester equilibrium;
- (b) conducting this transesterification in the presence of a transesterification catalyst, for example, an acidic transesterification catalyst, or an alkoxide of a tri- or tetra-valent metal, for example of titanium or aluminum, such as titanium alkoxide and aluminum propylate, whereby alkoxide of titanium with 2-4 carbon atoms are preferred, and whereby acidic transesterification catalysts are preferred for the transesterification of methyl esters;

- 13 -

- (c) conducting the transesterification in the presence of polymerization inhibitors which neither react with the reactants nor with the transesterification catalysts, and additionally are not volatile under the reaction and processing conditions and remain effective at higher temperatures, whereby derivatives of sterically hindered phenols with low vapor pressure such as, for example, 2,2'-methylene-bis-(6-tert.butyl-4-methylphenol), are preferred and are incorporated if chosen in the presence of copper powder present additionally as inhibitor;
- (d) adding an inert diluent after the finished transesterification but before the removal

of the preferably used excess of (meth-)acrylic acid alkyl ester, or one that is only volatile at negligible amounts compared to the constituents of the reaction mixture (such as commercially available isomer mixtures of benzyl-benzoyl or silicon oil), to keep the temperature stress on the monomer as low as possible, especially towards the end of the separation of the unreacted starting materials, but also of the distillation of possibly formed polymers, if the purification of the monomers by other methods, such as percolation is not preferred;

- (e) conducting the transesterifications at sump temperatures of the reaction mixture from 30 to 120 °C;
- (f) whereby the particularly used transesterification catalyst is possibly inactivated before the start of the processing, for example by hydrolysis of the metal alkoxides.

- 14 -

The transesterification can also be conducted in the presence of inert solvents such as low boiling hydrocarbons; however, one will avoid this in general if the solubility of the individual components of the reaction mixture is limited, or the volatility of the solvent leads to undesirable disturbances of the ester equilibrium.

Oxethylates with 1 to 3 ethylene oxide molecules of the thiophenols, of the benzylmercaptans, and of the thionaphthole are suitable for example as thioetheralcohols, whereby the aromatic base structure can also be substituted, for example, by alkyl groups or chlorine. Oxethylates of thiophenols are preferred.

Utilized as ester of unsaturated monocarbonic acids can be methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, iso-butyl ester of acrylic acid and methacrylic acid. Ethylester are preferred, since they do not lead in an undesirable manner to the formation of not very soluble, and therefore catalytically inactive components due to metathetic conversions with the titanium catalysts, since they react faster than esters with longer alkyl chains during the transesterification, and since the ethyl alcohol created by them can be relatively easily removed from the reaction mixture. The alkyl acrylates and methacrylates can be employed at a molar ratio of 1: 1 to 20: 1 relative to the particular thioetheralcohol. One preferably operates with a slight excess of (meth-)acrylic ester which is given at a molar ratio of 2: 1 to 4: 1.

Used as transesterification catalysts can be acids, preferably p-toluolsulfonic acid, at amounts of 0.5 to 3 % relative to the amount of thioetheralcohol utilized, but reductions in yield can be expected due to the slight amount of polymerization which can be observed in this reaction, as well as the liberation of ethers, which can be observed at the temperatures of more than 150 °C in the presence of slight amounts of acid that are frequently required for the pure production of the monomers.

- 15 -

The acidic transesterification catalysts, preferably p-toluolsulfonic acid, are especially used

for the transesterification of methyl ester. Preferred transesterification catalysts for the transesterification of alkyl ester of acrylic acid and methacrylic acid with 2 to 4 carbon atoms are titanium alkoxylates, especially preferred is titaniumtetrabutylate. The titanium components are in general added at amounts of 0.1 to 5 wt.% relative to the weight of the reaction mixture, whereby amounts between 0.5 and 1.5 wt.% are preferred for reasons of reaction speed and cost.

A multitude of preferably phenolic components can be considered as stabilizers. The particular literature with regard to that choice shall be referenced here (for example, R. W. Layer "Non-staining Antioxidants" in G. Scott "Developments in Polymer Stabilization" (Part 4), page 135 ff., Applied Science Publishers Ltd. London (1981) or W. Kunze "Antioxidants" in "Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie", Volume 8, page 19 ff. (1974)). Sterically hindered phenols with a low vapor pressure such as 2,2'-methylenebis-(6-tert.butyl-4-methylphenol), are preferably used. The amount should not be below 0.2 wt. % of the reaction mixture. Some copper powder (amount ≥ 0.2 wt. % of the thioetheralcohol employed) can be added if chosen.

- 16 -

The novel sulfur-containing ester of acrylic acid and methacrylic acid, produced according to the process of this invention, are suitable for numerous applications. Due to the thioether group these novel components should develop physiological activity towards yeasts and bacteria and retard their growth. Due to the high refractive index, their use as comonomers in the production of copolymers, which are suitable in the production of optic polymer parts, is obvious.

The process of this invention is explained in more detail by the following examples.

Example 1

Synthesis of oxethylates of thiophenols, of 2-[phenylmercapto]ethylacrylate, and of poly-[2-phenylmercaptoethylacrylate].

1.1 Synthesis of oxethylates of thiophenols

1.668 kg of thiophenols are placed in a 5 l autoclave, and then 1.3 g sodium hydroxide is suspended in it. The mixture is heated up to 130 – 140 °C while mixing and 1.332 kg of ethylene oxide are added at a maximum of 2 bars. After the reaction is finished, the system is cooled and an amount of acetic acid equivalent to the basic catalyst is added, and the mixture of the created oxethylates is next separated from the sodium acetate in a Rotavap. The oxethylates with 1 to 3 ethylene oxide units formed by ethylene oxide addition to thiophenols can be separated by fractionation in a column filled with metal filler bodies (3 x 3 mm) into the individual thioetheralcohols:

- 17 -

2-[phenylmercapto]ethanol (TPEO1); Bp 140 ° /10 mbar; n_D^{20} = 1.5920;
 2-[2'-phenylmercaptoethoxy]ethanol (TPEO2); Bp 112 ° /0.09 mbar; n_D^{20} = 1.5658;
 2-[2'-[2''-phenylmercaptoethoxy]ethoxy]ethanol (TPEO3); Bp 135 ° /0.02 mbar;
 n_D^{20} = 1.5489.

The purity of the thioetheralcohols is determined by chromatographic analysis (in a capillary column filled with methyl silicone oil). A purity of ≥ 98 % of the thioetheralcohols was used for the production of the acrylic acid and methacrylic acid ester described in the following examples.

The structure of the thioetheralcohols was confirmed by the intensity ratio and the position of the signals in ^1H -NMR-spectrum (measured in CCl_4).

H (aromatic) 7.15 – 7.23 ppm; H (-O-CH₂-) 3.5 – 3.6 ppm
 H (-S-CH₂) 2.93 – 2.97 ppm

1.2 Synthesis of 2-[phenylmercapto]ethylacrylate

2 mole (308.6 g) of 2-phenylmercaptoethanol (TPEO1), 8 g 2,2'-methylene-bis(6-tert.butyl-4-methyl-phenol) (BKF), and 5 g copper powder are placed in a 3-neck flask equipped with an internal thermometer, capillary, and reflux column (30 cm in length; 3 x 3 mm metal filler bodies). A vacuum is pulled on the apparatus several times after addition of 5 mole (500 g) ethylacrylate and 10 cm³ titaniumtetrabutylate and the vacuum is always broken with an inert gas (nitrogen or argon). Afterwards the pressure is adjusted in the apparatus to about 280 mbar and the content is heated in an oil bath. The boiling capillary is covered with inert gas. An ethanol/ethylacrylate azeotrope comes off the head of the column. One can avoid exceeding a sump temperature of 75 °C by lowering the pressure during the reaction to about 210 mbar. After an analysis by gas chromatography indicates that the thioetheralcohol employed has been mostly converted (after about 12 hours of reaction time), 250 g dibenzylbenzene or silicone oil are added to the reaction mixture, unreacted ethylacrylate is removed by lowering the pressure, and the remaining residue is freed of non-volatile components by a suitable distillation device. A small amount of stabilizer (for example, between 5 and 100 mg BKF) is placed into the flask. The purity of the obtained distillate is determined by gas chromatography (97.9%).

- 18 -

Yield: 375 g 2-[phenylmercapto]ethylacrylate (TPEO1AC) (= 88.2 % of theor.);
 Bp. 100 °/0.05 mbar; n_D^{20} = 1.5581.

The structure of the thioetheralcohols was confirmed by the intensity ratio and the position of the signals in ^1H -NMR-spectrum (measured in CCl_4).

H (aromatic) 7.09 ppm;
H (-O-CH₂-) 4.10 ppm;

H (olefin) 5.5 – 6.3 ppm
H (-S-CH₂) 2.92 ppm

1.2a

Example 1.2 was repeated with the use of 154.3 g (1 mol) TPEO1 and 250 g ethylacrylate in the presence of 5 ml of titanium tetrabutylate, 4 g BKF, and 2.5 g copper powder. A conversion of 94 % of the utilized TPEO1 was achieved after 12 hours. The excess ethylacrylate was removed, and the residue fractionated without addition of a diluent.

- 19 -

Yield: 140.5 g TPEO1AC (= 67.5 % of theor.).

Example 2:

Synthesis of 2-[phenylmercapto]ethylacrylate

617.2 g (4 mol) 2-phenylmercaptoethanol were converted according to the instructions given in Example 1.2 with 1000 g (10 mol) of ethylacrylate in the presence of 10 ml of titanium tetrabutylate, 8 g BKF, and 2.5 g copper powder within 15 hours. After addition of 500 g of dibenzylbenzol (as described in example 1.2), the mixture is processed and 460 g 2-phenylmercaptoethylacrylate (purity 86.6 %) are obtained by distillation, i.e. a yield of 47.8 % of theor. is achieved.

Example 3:

Synthesis of 2-[phenylmercapto]ethylacrylate

0.4 mols TPEO1 (61.7 g) are mixed with 0.2 g copper powder, 0.9 g BKF, 88.g ethylacrylate, and 1.2 ml titanium tetra-n-propylate (in place of titanium tetrabutylate) by the method described in Example 1.2, and converted within 15 hours to 94 %. The distillate obtained in the processing contains all together 46 g 2-phenylmercaptoethylacrylate (yield: 55.2 % of theor.).

Example 4:

Synthesis of 2-[phenylmercapto]ethylacrylate

61.7 g (0.4 mol) TPEO1 is reacted analogous to the method described in Example 1.2 with 0.9 g BKF, 0.2 g copper powder, 88 g (0.88 mol) ethylacrylate, and 0.82 g aluminum tris-isopropylate at a maximum of 85 °C sump temperature.

- 20 -

After 18 hours of reaction time, a content of 3.82 % TPEO1AC is detected besides 53.05 % of the starting material TPEO1 and 13.2 % polymer by means of gas chromatography with the use of an internal standard, i.e. a conversion of the thioetheralcohol of > 6.7 % was achieved.

Example 5:

61.7 g (0.4 mol) TPEO1 and 88 g (0.88 mol) ethylacrylate are converted according to the method described in Example 1.2 in the presence of 0.9 g BKF, 0.2 g copper powder, and 0.6 g p-toluolsulfonic acid. A content of 32.66 % TPEO1 is detected at a sump temperature of 75 to 85 °C after 4 hours by gas chromatography besides 4.92 % TPEO1AC (and about 41.5 % polymer), i.e. the conversion of the TPEO1 used amounts to > 13.1 %.

Example 6:

Synthesis of 2-[2'-phenylmercaptoethoxy]ethylacrylate

124 g (0.63 mol) phenylmercaptoethoxyethanol (TPEO2) are mixed according to the process described in Example 1.2 with 160 g (1.6 mol) ethylacrylate, 1.3 g copper powder, 2 g BKF, and 3.2 ml titanium tetrabutylate and brought to react at 72 to 81 °C within 5.8 hours. At this point more than 75 % of the thioetheralcohol used have been converted to 2-[2'-phenylmercaptoethoxy]ethylacrylate (TPEO2AC) according to gas chromatographic analysis.

- 21 -

Example 7:

Synthesis of TPEO2AC

Example 6 is repeated with the difference that 83.2 g TPEO2 (0.42 mol) are converted in the presence of 2.3 ml titanium tetrabutylate, 1.3 g BKF, and 1.05 g copper powder with 105 g ethylacrylate. After a conversion of 79 % of the utilized TPEO2 has been detected by gas chromatography, 75 g of silicon oil was added, the excess of ethylacrylate removed, and TPEO2AC isolated by fractionation from the residue.

Yield: 20.8 g 2-[2'-phenylmercaptoethoxy]ethylacrylate (= 20% of theor.); bp. 137 °C/0.02 mbar; $n_D^{20} = 1.5469$

The structure has been confirmed by the H^1 -NMR spectrum:

| | | |
|----------------------------|---------------------------------------|---------------|
| H (aromat.) | 7.18 ppm; H(olefin) | 5.6 – 6.4 ppm |
| H (-COO-CH ₂ -) | 4.15 ppm; H (-SCH ₂ -) | 2.98 ppm |
| H (-OCH ₂) | 3.53 ppm (solvent CCl ₄). | |

Example 8:

Synthesis of [2'-(2''-phenylmercaptoethoxy)ethoxy]ethylacrylate (TPEO3AC)

99.6 g (0.41 mol) 2-[2'-(2''-phenylmercaptoethoxy)ethoxy]ethanol (TPEO3) is reacted according to the method described in Example 1.2 with 98 g (0.98 mol) ethylacrylate in the presence of 1.2 cm³ titanium tetrabutylate, 1 g BKF, and 0.3 g copper powder at a sump temperature of 71 to 87 °C.

- 22 -

A conversion of 92.1 % of the utilized thioetheralcohol is achieved within 7.25 hours (according to gas chromatographic analysis). The excess of ethylacrylate is removed after addition of 37 g of silicon oil and the remaining residue is fractionated.

Yield: 48.3 g TPEO3AC (= 29.8% of theor.); boiling point 167 °/0.1 mbar; $n_D^{20} = 1.5352$

Example 9:

Synthesis of 2-[phenylmercaptoethyl]methacrylate (TPEO1MAC)

77.1 g (0.5 mol) 2-phenylmercaptoethanol is transesterified according to the method described in Example 1.2 with 131.7 g (1.15 mol) ethylmethacrylate in the presence of 1.3 cm³ titanium tetrabutylate, 1 g BKF, and 0.3 g copper powder at a sump temperature of 82 to 92 °C. A conversion of 98.3 % of the utilized TPEO1 is achieved within 4.3 hours according to gas chromatographic analysis. 34 g of silicon oil are added, the excess of ethylmethacrylate is removed, and the residue is fractionated.

Yield: 49.8 g TPEO1MAC (= 44.8% of theor.); boiling point 102 °/0.03 mbar;
 $n_D^{20} = 1.5510$

The structure has been confirmed by the H¹-NMR spectrum (solvent CCl₄):

| | | | |
|---------------------------|-----------|-------------------------|---------------|
| H (aromat.) | 7.27 ppm; | H (olefin) | 5.99/5.44 ppm |
| H (-COOCH ₂ -) | 4.22 ppm; | H (-SCH ₂ -) | 3.07 ppm |
| H (-CH ₃) | 1.84 ppm. | | |

- 23 -

Example 10:

Synthesis of 2-[2'-phenylmercaptoethoxy]-ethyl-methacrylate (TPEO2MAC)

99.14 g (0.5 mol) 2-[2'-phenylmercaptoethoxy]-ethanol (TPEO2) is converted according to the method described in Example 1.2 with 131.0 g (1.1 mol) ethylmethacrylate in the presence of 1.4 cm³ titanium tetrabutylate, 1 g BKF, and 0.3 g copper powder at a reaction temperature of 88 to 97 °C. A conversion of 97.6 % is achieved after 5.9 hours according to gas chromatographic analysis. After adding 38 g of silicon oil, the excess ethylmethacrylate is removed, and the residue is fractionated.

Yield: 70.8 g TPEO2MAC (= 53.2% of theor.); boiling point 133 °/0.07 mbar;
 $n_D^{20} = 1.5408$

The structure has been confirmed by the H¹-NMR spectrum using CCl₄ as solvent:

| | | | |
|---------------------------|-----------|-------------------------|---------------|
| H (aromat.) | 7.19 ppm; | H (olefin) | 6.02/5.48 ppm |
| H (-COOCH ₂ -) | 4.16 ppm; | H (-OCH ₂ -) | 3.55 ppm |
| H (-SCH ₂ -) | 2.98 ppm; | H (-CH ₃) | 1.88 ppm. |

Example 11:

Synthesis of 2-[2'-(2''-phenylmercaptoethoxy)-ethoxy]ethylmethacrylate (TPEO3MAC)

99.6 g (0.41 mol) 2-[2'-(2''-phenylmercaptoethoxy)-ethoxy]-ethanol (TPEO3) is converted according to the method described in Example 1.2 with 107.9 g (0.94 mol) ethylmethacrylate in the presence of 1.2 cm³ titanium tetrabutylate, 1 g BKF, and 0.3 g copper powder at 85 to 94 °C within 5.5 hours.

- 24 -

A conversion of 79.2 % is achieved within this time. 38 g of silicon oil are added, the excess of ethylmethacrylate is removed, and the residue is fractionated.

Yield: 59.8 g TPEO3MAC (= 47.0% of theor.); boiling point 159 °/0.1 mbar;
 $n_D^{20} = 1.5327$

Example 12:

77.1 g TPEO1 (0.5 mol) is converted according to the method described in Example 1.2 with 125.6 g (1.1 mol) ethylmethacrylate in the presence of 1.2 cm³ titanium tetrabutylate, 1 g BKF, and 0.6 g copper powder. 25-cm³ diisopropylether are added as a transfer

agent for the liberated ethyl alcohol. The transesterification is conducted at different reaction temperatures at reduced pressure, and the yield of 2-phenylmercaptoethylmerthacrylate (TPEO1MAC) after different times is calculated from the amount of TPEO1MAC formed and unconverted TPEO1 in the reaction mixture and determined by gas chromatography.

| Reaction temperature | Reaction time | Yield TPEO1MAC |
|----------------------|---------------|----------------|
| 40 °C | 14.5 Hours | 4.8 % |
| 60 °C | 4.2 Hours | 10.9 % |
| 120 °C | 5.2 Hours | 89.4% |

004173896

WPI Acc No: 1985-000776/198501

Ethoxylated aryl mercaptan acrylate or methacrylate ester(s) - useful as monomers and possibly antimicrobial agents

Patent Assignee: CHEM WERKE HUELS AG (CHEM)

Inventor: HOVING H; KUPPER F W

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| DE 3321501 | A | 19841220 | DE 3321501 | A | 19830615 | 198501 B |
| DE 3321501 | C | 19860703 | | | 198627 | |

Priority Applications (No Type Date): DE 3321501 A 19830615

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan | Pg | Main IPC | Filing Notes |
|------------|------|-----|----|----------|--------------|
| DE 3321501 | A | | 25 | | |

Abstract (Basic): DE 3321501 A

Polymerisable (meth)acrylate esters of formula

$R(CH_2)_mS(CH_2CH_2O)_nCO(R')=CH_2$ (I)

are new. In (I) $m = 0$ or 1 ; $n = 1-3$; $R = \text{aryl}$; and $R' = H$ or Me .

(I) may be prep'd. by reacting a 1-4C alkyl (meth)acrylate with $R(CH_2)_mS(CH_2CH_2O)_nH$ (II) at 30-120 (pref. 65-95) deg.C in the presence of a transesterification catalyst (III) and a polymerisation inhibitor (IV). (III) may be p-toluenesulphonic acid or an alkoxide of a tri- or tetravalent metal, esp. $Ti(OBu)_4$. (IV) may be a hindered phenol, opt. in combination with Cu powder. (II) may be prep'd. by reacting $R(CH_2)_mSH$ with ethylene oxide.

USE/ADVANTAGE - (I) may be used to prepare polymers with high refractive indices, low glass temps. and good heat resistance, with very little crosslinking. The polymers (esp. copolymers) may be used to produce optical elements. (I) may also have antibacterial and antifungal activity.

O/O

Abstract (Equivalent): DE 3321501 C

Polymerisable (meth)acrylate esters of formula

$R(CH_2)_mS(CH_2CH_2O)_nCO(R')=CH_2$ (I)

are new. In (I) $m = 0$ or 1 ; $n = 1-3$; $R = \text{aryl}$; and $R' = H$ or Me .

(I) may be prep'd. by reacting a 1-4C alkyl (meth)acrylate with $R(CH_2)_mS(CH_2CH_2O)_nH$ (II) at 30-120 (pref. 65-95) deg.C in the presence of a transesterification catalyst (III) and a polymerisation inhibitor (IV). (III) may be p-toluenesulphonic acid or an alkoxide of a tri- or tetravalent metal, esp. $Ti(OBu)_4$. (IV) may be a hindered phenol, opt. in combination with Cu powder. (II) may be prep'd. by reacting $R(CH_2)_mSH$ with ethylene oxide.

USE/ADVANTAGE - (I) may be used to prepare polymers with high refractive indices, low glass temps. and good heat resistance, with very little crosslinking. The polymers (esp. copolymers) may be used to produce optical elements. (I) may also have antibacterial and antifungal activity. (25pp Dwg.No.0/0)



DEUTSCHES
PATENTAMT

21 Aktenzeichen: P 33 21 501.4
22 Anmeldetag: 15. 6. 83
43 Offenlegungstag: 20. 12. 84

DE 3321501 A1

71 Anmelder:
Chemische Werke Hüls AG, 4370 Marl, DE

72 Erfinder:
Küpper, Friedrich-Wilhelm, Dr.; Höving, Heinrich,
4370 Marl, DE

THE BRITISH LIBRARY

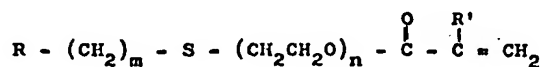
9 JAN 1985

SCIENCE REFERENCE LIBRARY

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- 54 Polymerisierbare Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit aromatischen Thioetheralkoholen und Verfahren zu ihrer Herstellung

Gegenstand der Erfindung sind polymerisierbare Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit aromatischen Thioetheralkoholen der allgemeinen Formel I



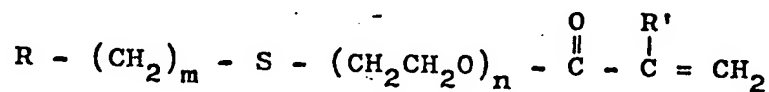
in der $m = 0$ oder 1 , $n = 1$ bis 3 , R = aromatischer Rest und R' = H oder CH_3 bedeuten.

Zu ihrer Herstellung werden Thioetheralkohole mit C_1 - bis C_4 -Alkylestern der Acrylsäure oder der Methacrylsäure bei 30 bis $120^\circ C$ in Gegenwart von Umesterungskatalysatoren sowie in Gegenwart von Polymerisationsinhibitoren umgesetzt.

DE 3321501 A1

Patentansprüche:

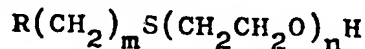
1. Polymerisierbare Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit aromatischen Thioetheralkoholen der allgemeinen Formel I



in der $m = 0$ oder 1 , $n = 1$ bis 3 , $R =$ aromatischer Rest und $R' = H$ oder CH_3 bedeuten.

2. Polymerisierbare Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure der Formel I nach Anspruch 1, in der $m = 0$, $n = 1$ bis 3 , $R =$ Phenyl und $R' = H$ oder CH_3 bedeuten.

3. Verfahren zur Herstellung polymerisierbarer Ester der Acrylsäure und der Methacrylsäure mit aromatischen Thioetheralkoholen, die durch Addition von mindestens einem und höchstens drei Ethylenoxidmolekülen an Arylmercaptane und Arylmethylmercaptane hergestellt werden können und die allgemeine Formel



mit $m = 0$ oder 1 , $n = 1$ bis 3 und $R =$ aromat. Rest besitzen,

dadurch gekennzeichnet,

daß man die Thioetheralkohole mit C_1 - bis C_4 -Alkylestern der Acrylsäure oder der Methacrylsäure bei 30 bis $120^\circ C$ in Gegenwart von Umesterungskatalysatoren sowie in Gegenwart von Polymerisationsinhibitoren, wie phenolischen Stabilisatoren, umestert.

4. Verfahren nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß man als Thioetheralkohol bevorzugt Oxethylate
des Thiophenols mit 1 bis 3 Ethylenoxidgruppen
einsetzt.
- 5
5. Verfahren nach Anspruch 3 und 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß man als Umesterungskatalysatoren p-Toluolsulfon-
säure oder Alkoxide drei- und vierwertiger Metalle,
wie Aluminiumpropylat oder Titanalkoxide mit 2 bis
4 Kohlenstoffatomen in der Alkoxidgruppe, vorzugs-
weise Titantrabutylat, verwendet.
- 10
6. Verfahren nach Anspruch 3 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß man die Alkylester der Acrylsäure und der
Methacrylsäure mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen in
Gegenwart titanhaltiger Katalysatoren umsetzt.
- 15
7. Verfahren nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß man Ethylester umsetzt.
- 20
8. Verfahren nach Anspruch 3 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Reaktionstemperatur 65 bis 95 °C beträgt.
- 25
9. Verfahren nach Anspruch 3 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß man als Polymerisationsinhibitoren sterisch
gehinderte Phenole mit niedrigem Dampfdruck sowie
gegebenenfalls zusätzlich Kupferpulver einsetzt.
- 30

F

Polymerisierbare Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit aromatischen Thioetheralkoholen und Verfahren zu ihrer Herstellung

- Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind neue Ester der Acrylsäure und der Methacrylsäure mit aromatischen Thioetheralkoholen, die durch Addition von mindestens einem und höchstens drei Ethylenoxidmolekülen an
- 5 Arylmercaptane und Arylmethylmercaptane hergestellt werden können, und ein Verfahren zur Herstellung derartiger Acrylsäureester und Methacrylsäureester durch Umesterung der Alkylester der Acrylsäure bzw. der Methacrylsäure mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkohol-
- 10 komponente mit Thioetheralkoholen in Gegenwart von Alkoxiden drei- und vierwertiger Metalle, vorzugsweise des vierwertigen Titans, oder saurer Katalysatoren sowie in Gegenwart von Polymerisationsinhibitoren und gegebenenfalls eines Lösungsmittels.
- 15 Es ist bekannt, daß (Meth-)Acrylsäureester durch Direktveresterung von Alkoholen mit (Meth-)Acrylsäure unter Entfernen des entstehenden Wassers, vorzugsweise in Gegenwart eines Schleppmittels, hergestellt werden können.
- 20 Auch durch Umsetzung der Alkohole mit (Meth-)Acryloylchlorid, vorzugsweise unter Zugabe einer zur Bindung des Halogenwasserstoffs ausreichenden Basenmenge, oder durch Umesterung höhersiedender Alkohole mit (Meth-)Acrylsäurealkylestern von niedriger siedenden Alkoholen in Gegenwart
- 25 saurer Katalysatoren oder von Alkoxyden verschiedener Metalle werden (Meth-)Acrylsäureester erhalten, indem bei den Umesterungen der leichter flüchtige Alkohol aus dem Gleichgewichtsgemisch abdestilliert wird. Wichtig ist, daß durch Zugabe von Stabilisatoren die Polymeri-
- 30 sation der reaktiven Ester unterbunden oder vermindert

- wird ("Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie"
Band 7 (1973) Seite 87 ff.; H. Rauch-Puntigam und
T. Völker "Acryl- und Methacrylverbindungen"
(Springer-Verlag 1967) oder J. Haken "Synthesis
5 of Acrylic Esters by Transesterification" (Noyes
Development Corporation, Park Ridge, N.J., 1967)).

- Es ist weiterhin bekannt, daß durch die Anwesenheit
von Heteroatomen in den Alkylgruppen von Alkylacrylaten
10 die Eigenschaften der Polymeren erheblich beeinflußt
werden können. So finden einige der zunächst von
Rehberg und Mitarbeitern synthetisierten Alkoxy-
alkylacrylate (US-PSS 23 96 434, 24 58 888 und
J. Org. Chem. 14 (1949) S. 1094 ff.) Verwendung als
15 Comonomere bei der Herstellung von Polyalkylacrylaten,
um die mit steigender Länge der Alkylreste abnehmende
Beständigkeit derartiger Kautschuktypen gegenüber
Kohlenwasserstoffölen zu erhöhen, ohne die durch
lange Alkylreste verbesserten Eigenschaften bei tiefen
20 Temperaturen wesentlich zu verschlechtern (J. Lawler
et al., Rubber Age 100 (1968) 6, S. 47 ff.; T.M. Vial,
Rubber Chem. and Technol. 44 (1971) 344; W. Hofmann,
Kautschuk und Gummi 35 (1982) 5, S. 378 ff. oder
R. D. De Marco, Gummi, Asbest, Kunststoffe 32 (1979)
25 9, S. 588). Das gleiche Ziel - die Herabsetzung der
Quellung von Polyacrylatkautschuken in Kohlenwasser-
stoffen bei Beibehaltung guter Tieftemperatureigen-
schaften - wurde durch die Einführung von Polyfluor-
alkylgruppen (F. A. Bovey et al., J. Polym. Sci. 15
30 (1955) 520 bzw. 537) sowie von Cyanthiaalkyl- (J. H.
Prager et al., J. Polym. Sci. Part A, 2 (1964) 1941)
und von Alkylthioalkylresten unterschiedlicher Länge
(R. M. McCurdy et al., J. Polym. Sci. Part A, 2 (1964)
1185) angestrebt.

Schwefel enthaltende monomere Thioester von (Meth-)-
Acrylsäure sind ebenfalls bekannt. So werden nach
der US-PS 24 75 246 verschiedene Alkyl- und Arylthio-
acrylate bzw. -thiomethacrylate durch Umsetzung von
5 β -Chlorpropionsäurechlorid mit den entsprechenden
Mercaptanen zu Thioalkyl- bzw. Thioarylestern unter
Halogenwasserstoffabspaltung aus diesen Zwischen-
produkten gewonnen. Durch die Anwesenheit des
Schwefels sollte u. a. eine bessere Öllöslichkeit
10 der daraus hergestellten und als Schmieröladditiv
eingesetzten Polymeren erreicht werden.

Das gegenüber β -Chlorpropionsäurechlorid noch ^{empfindlicher} teure
 α, β -Dibrompropionsäurechlorid wurde ebenfalls verwandt
15 und die bei der Reaktion mit Mercaptanen entstehenden
 α, β -Dibrompropionsäurethioester durch Dehalogenierung
mit Natriumjodid in Alkylthioacrylate umgewandelt
(C. S. Marvel et al., J. Polym. Sci. 14 (1956) 59).

^{Ursache} Ursache für diese aufwendigen Umwege bei der Synthese
20 von Alkyl- bzw. Arylthio(meth-)acrylaten waren nicht
nur unerwünschte Polymerisationen der Monomeren,
sondern die leicht eintretende ^{unerwünschte} Addition von Mercaptiden
an aktivierte C=C-Doppelbindungen (C. D. Hurd et al.,
25 J. Am. Chem. Soc. 69 (1947) 2328). Durch Umsetzung von
(Meth-)Acrylsäurechlorid, zwei außerordentlich reaktiven
und unangenehm zu handhabenden Verbindungen, mit
Mercaptiden, wie denen des Natriums (G. Sumrell et al.,
J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) 2509) oder des Bleis ?
30 (G. Braude, J. Org. Chem. 22 (1957) 1675), wurden
Thioacrylsäureester und Thiomethacrylsäureester daher
nur in schlechten Ausbeuten gewonnen.

^{protektion} Der Schutz der (Meth-)Acrylsäure-C=C-Bindung bei
35 der Umsetzung mit Mercaptanen durch das in der
DE-OS 32 06 775 beschriebene Verfahren mit Diels-Alder-
Reaktion von (Meth-)Acrylsäurechlorid mit Cyclopentadien

- zu Bicycloheptencarbonylchlorid und thermische Abspaltung des Cyclodiolefins nach erfolgter Thioesterbildung wird auf die Herstellung spezieller, sehr wertvoller Thio(meth-)acrylate beschränkt bleiben, da sonst die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens nicht gegeben sein dürfte.

- Die auf den verschiedenen Wegen erhaltenen Monomeren mit einer Thioesterbindung lassen sich mit den üblichen Initiatoren nach einem radikalischen Mechanismus in kammartige Polymere überführen. In manchen Fällen nachteilig ist dabei, daß diese Polymeren höhere Erweichungspunkte als die entsprechenden schwefelfreien Acrylate aufweisen (C. S. Marvel et al., J. Polym. Sci. 19 (1956) 59 sowie G. Sumrell et al., J. Am. Chem. Soc. 81 (1959) 4308) und in der Reihe der Methacrylate teilweise stark zur Vernetzung neigen.
- Gegenüber schwefelfreien Polyalkylacrylaten erhöhte Glastemperaturen weisen auch Poly-(thiaalkylacrylate), d. h. kammartige Polymere mit einer Thioetherbindung auf (R. M. McCurdy, J. H. Prager, J. Polym. Sci. A 2 (1964) 1185). Die monomeren Thiaalkylacrylate werden dabei aus den verschiedenen Thiaalkanolen, die durch Umsetzung der geruchsintensiven Alkylmercaptane mit ω -Chloralkanolen erhalten werden, mit Acrylsäurechlorid in benzolischer Lösung in Gegenwart einer äquivalenten Menge wasserfreier Triethylamins bei tiefen Temperaturen gewonnen, wobei die Ausbeuten mit höherem Molgewicht der Verbindung, d. h. mit zunehmender Kettenlänge der Alkylthioalkylgruppe, deutlich zurückgehen. Die Herstellung monomerer Alkylthioalkylester polymerisierbarer α, β -ungesättigter Monocarbonsäuren von Alkylthioalkanolen mit 3 bis 30 (vorzugsweise 8 bis 15) Kohlen-

stoffatomen ohne Verwendung der teuren und außer-
dem schwierig zu handhabenden Chloride dieser Mono-
carbonsäuren, sondern durch Umesterung von Estern
dieser Carbonsäuren mit den Alkylthioalkanolen
5 ist in der US-PS 31 09 021 beansprucht. Diese Ester
haben jedoch niedrige Brechungswerte. Nach der US-PS
sollen konventionelle saure Umesterungskatalysatoren,
wie z. B. p-Toluolsulfonsäure, die Bildung der ge-
wünschten Alkylthioalkylester nicht bewirken (loc. cit.
10 Spalte 1, Zeilen 32 bis 36), andererseits wird von
der Verwendung alkalischer Umesterungskatalysatoren,
wie Alkalimetallalkoxiden, wegen der schon erwähnten
Nebenreaktionen abgeraten. Empfohlene Umesterungs-
katalysatoren sind mehrwertige Metallalkoxide, die
15 auch in Gegenwart sterisch gehinderter Phenole,
die zur Verhinderung der Polymerisation der Monomeren
zuzusetzen sind, wirksam sein sollen, so daß relativ
große Ausbeuten an den gewünschten Alkylthio-
alkylestern erhalten werden (Spalte 2, Zeilen 10 und
20 11). Bevorzugt werden Titanalkoxide, wie Titan-tetra-
butoxid, -tetraisopropoxid, -tetraethoxid und -tetramethoxid
(Spalte 2, Zeilen 29 und 41 ff.). Als ungesättigter
Ester soll bevorzugt Methylmethacrylat eingesetzt
werden, da wegen des niedrigen Siedepunktes des
25 Methanols die Umesterung der vorzugsweise eingesetzten
höheren Alkylthioalkanole dann bei relativ niedrigen
Temperaturen bis zum vollständigen Verbrauch des
Thioalkanols getrieben werden kann und nur geringe
Verluste durch Polymerisation in Kauf genommen werden
30 müssen (Spalte 3, Zeile 5 ff.). Obwohl einerseits
angegeben wird, nähere Einzelheiten hinsichtlich der
Reaktionsbedingungen, z. B. des Molverhältnisses der
Reaktanten oder der Temperaturen, seien überflüssig,
da es sich um eine konventionelle Reaktion handelt
35 (z. B. Spalte 3, Zeilen 23 bis 30), wird andererseits
erwähnt, daß Methanol aus den offensichtlich bevor-

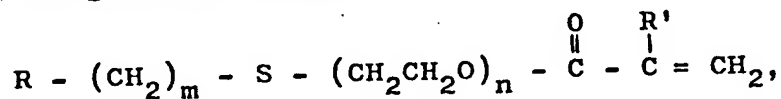
zugten Methylestern ungesättigter Monocarbonsäuren bei beliebig hohen Temperaturen bis zum vollständigen Umsatz abdestilliert werden soll, daß bei höher siedenden Alkoholen zur Vermeidung von signifikanten Ausbeute-Verlusten durch Polymerisation aber sowohl die Reaktion als auch die Abtrennung des freiwerdenden Alkohols unter reduziertem Druck durchgeführt werden sollten. Bei den bevorzugten Reaktionsbedingungen soll ein vollständiger Umsatz in ein bis drei Stunden zu erreichen sein.

Da die bekannten schwefelhaltigen Acrylsäureester die erwähnten Nachteile aufweisen, wurden Verbindungen mit günstigeren Eigenschaften gesucht.

Da diese erfindungsgemäß gewünschten Verbindungen neu sind, bestand die Aufgabe der Erfindung auch darin, ein einfaches Verfahren zu entwickeln, das die gezielte Herstellung aromatischer Thioether-alkyl-(meth)acrylate ermöglicht.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß entsprechend den Angaben der Patentansprüche gelöst.

Die neuen polymerisierbaren Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit aromatischen Thioetheralkoholen der allgemeinen Formel



in der $m = 0$ oder 1 , vorzugsweise 0 , $n = 1$ bis 3 , $R' = H$ oder CH_3 und R einen aromatischen Rest, vorzugsweise Phenylgruppen bedeuten,

insbesondere

- 5 2-[Phenylmercapto]ethyl-acrylat
 2-[2'-Phenylmercaptoethoxy]ethyl-acrylat
 2-[2'-(2"-Phenylmercaptoethoxy)ethoxy]ethyl-acrylat
 2-[Phenylmercapto]ethyl-methacrylat
 2-[2'-Phenylmercaptoethoxy]ethyl-methacrylat
 2-[2'-(2"-Phenylmercaptoethoxy)ethoxy]ethyl-
 methacrylat

- 10 haben überraschend hohe Brechungswerte, die insbe-
sondere zur Herstellung von Polymeren mit hohen
Brechungsindices und niedrigen Glastemperaturen von
Interesse sind. Ein weiterer Vorteil der erfindungs-
gemäßen Ester sind ihre niedrigen Dampfdrücke sowie
15 die überraschend gute thermische Beständigkeit der
erhältlichen Polymeren, ferner ihre Eigenschaft,
im Gegensatz zu den Methacrylaten aliphatischer
Mercaptane bei der Polymerisation praktisch nicht
zur Vernetzung zu neigen.
- 20 An diesen Verbindungen besteht Interesse, da durch
den Einbau der aromatischen Reste nicht nur die
physikalischen Eigenschaften der Monomeren, wie der
Dampfdruck, beeinflußt werden, sondern auch bei den
Kennwerten der daraus herstellbaren Polymeren bei
25 einigen Anwendungsgebieten erwünschte Unterschiede
in den Eigenschaftswerten - verglichen mit den
Polymeren aus Alkylthioether(meth-)acrylaten gleicher
Kohlenstoffzahl - auftreten.
- 30 Zudem sind die beanspruchten Ester auch unter wirt-
schaftlichen Gesichtspunkten interessant, da die
Arylmercaptane über die Sulfochlorierung und nach-
folgende Reduktion der Arylsulfochloride, die Aryl-
alkylmercaptane über die Umsetzung wohlfeiler
35 Arylalkylhalogenide mit Hydrogensulfid relativ leicht
zugänglich sind und einzelne von ihnen schon heute
großtechnisch erzeugt werden.

Weiterhin verläuft die Anlagerung von Ethylenoxid an Mercaptane in Gegenwart basischer Katalysatoren problemlos und in der ersten Stufe (zu den Aryl(alkyl)-mercaptoethanolen) mit hoher Selektivität (vgl.

- 5 H. Lemaire, "Polyoxyethylene Mercaptans" in M. J. Schick "Nonionic Surfactants" Vol. I (1967) Seite 175 ff.).

- 10 Überraschenderweise wurde gefunden, daß derartige leichtzugängliche und nicht unangenehm riechende Thioetheralkohole mit aromatischen Endgruppen durch Umesterung mit bekannten Alkylestern der Methacrylsäure und der Acrylsäure unter Abdestillieren der leichter siedenden Alkohole unter den erfindungsge-
- 15 mäßigen Bedingungen in polymerisierbare schwefelhaltige Ester der Acrylsäure und der Methacrylsäure übergeführt werden können. Angesichts der Vorbehalte nach dem Stande der Technik gegenüber der Herstellung hochsiedender Thio(ether)ester ungesättigter Monocarbonsäuren allgemein sowie angesichts der häufig not-
- 20 wendigen Herstellung von kostspieligen Zwischenstufen zum Schutz der polymerisierbaren Alkenfunktion, aber auch angesichts der unklaren Lehren hinsichtlich der Auswahl geeigneter Umesterungskatalysatoren und der
- 25 widersprüchlichen Angaben über geeignete Alkylester ungesättigter Monocarbonsäuren war es besonders überraschend, daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren die Herstellung von Monomeren des gewünschten Typs in einfacher und wirtschaftlicher Weise gelingt.

- 30 Abgesehen davon, daß die US-PS 31 09 021 ein Verfahren zur Herstellung von Alkylthioalkylestern α,β -ungesättigter Monocarbonsäuren darstellt, bestehen gegenüber dem wiedergegebenen Stand der Technik Vorbehalte hinsichtlich der Eignung des Verfahrens zur Herstellung
- 35 der erfindungsgemäßen Monomeren mit aromatischen Thioetheralkoholen.

- So ist aus der Literatur bekannt (C. Seebach et al.,
Synthesis 1982, 138 und Helv. Chim. Acta 65 (1982)
1197), daß Titansäuretetramethylester wegen seiner
geringen Löslichkeit für die titanatkatalysierte
5 Umesterung unter Bildung von Carbonsäuremethylestern
nur bei Anwendung bestimmter Kunstgriffe, durch die
die Löslichkeit erhöht wird (loc. cit.), als Kataly-
sator eingesetzt werden kann. In der US-PS 31 09 021
wird aber nicht nur die Verwendung des Titanatetra-
10 methylats als Katalysator empfohlen (Spalte 2,
Zeile 44 und Spalte 5, Zeile 2), sondern es werden
offensichtlich gerade Methylester ungesättigter
Monocarbonsäuren wegen des niedrigen Siedepunktes
des freiwerdenden Methanols bevorzugt. Auch sind
15 Angaben hinsichtlich der Molverhältnisse der
Reaktanten, vor allem aber hinsichtlich der Reaktions-
und Destillationstemperaturen, die bei Einsatz lang-
kettiger Thioetheralkohole, wie des (in Spalte 3,
Zeile 1 ff.) erwähnten 12-Dodecylmercaptododecanols,
20 γ -Docosylmercaptopropanols und β -Octacosylmercapto-
ethanols, anzuwenden sind, ohne daß Polymerisation
eintritt, nicht vorhanden. Angesichts der erwähnten
Beobachtungen über unerwünschte Polymerisationen
ist dies unverständlich, so daß auch an den angegebenen,
25 aber nur durch ein Beispiel belegten hohen Ausbeuten
gezweifelt werden muß.
- Mit der erfindungsgemäßen Auswahl der Umesterungs-
katalysatoren ist die Umesterung der aromatische
30 Gruppen enthaltenden Thioether-alkyl-(meth)acrylsäureester
in einfacher Weise möglich. Der bei den Verfahren
des Standes der Technik - außer dem Verfahren der
US-PS 31 09 021 - notwendige Einsatz der teuren und
unbeständigen, aber auch physiologisch nicht unbedenk-
35 lichen und daher mit Vorsicht zu handhabenden Säure-
chloride ist beim erfindungsgemäßen Verfahren ebenso-

wenig erforderlich wie aufwendige Umwege zum Schutz der C=C-Bindung der Carbonsäuren bei den Reaktionen mit Mercaptanen.

- 5 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich
Ester der Acrylsäure und der Methacrylsäure mit aro-
matischen Thioetheralkoholen, die durch Addition
von ein bis drei Ethylenoxidmolekülen an Aryl-
und Arylmethylmercaptane entstehen, dadurch her-
10 stellen, daß man
- (a) die aromatischen Thioetheralkohole mit Alkylestern
der Methacrylsäure und der Arylsäure mit 1 bis 4
Kohlenstoffatomen in der Alkoholkomponente unter
15 Inertgas bei Normaldruck oder ggf. leicht ver-
mindertem Druck zur Reaktion bringt und den frei
werdenden, leichter siedenden Alkohol fortlaufend
als solchen oder als Azeotrop mit dem vorzugsweise
im Überschuß eingesetzten Alkyl(meth-)acrylat oder
20 einem inerten Schleppmittel aus dem Estergleich-
gewicht entfernt,
- (b) diese Umesterung in Gegenwart eines Umesterungs-
katalysators, z. B. eines sauren Umesterungskata-
25 lysators oder eines Alkoxids eines drei- oder
vierwertigen Metalls, z. B. des Titans oder Alu-
miniums, wie Titanalkoxide und Aluminiumpropylat,
ausführt, wobei Alkoxide des Titans mit 2 bis 4
Kohlenstoffatomen, insbesondere Titantetrabutylat,
30 bei der Umesterung der Ester mit 2 bis 4 Kohlen-
stoffatomen bevorzugt sind und wobei zur Umesterung
der Methylester saure Umesterungskatalysatoren
vorzuziehen sind,

- 5 (c) die Umesterung in Gegenwart von Polymerisationsinhibitoren, die weder mit den Reaktanten noch mit den Umesterungskatalysatoren reagieren, zudem unter den Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen nicht flüchtig sind und bei höheren Temperaturen wirksam bleiben, durchführt, wobei Abkömmlinge sterisch gehinderter Phenole mit niedrigem Dampfdruck, wie z. B. 2.2'-Methylen-bis-(6-tert.butyl-4-methylphenol), bevorzugt sind und wahlweise
- 10 in Gegenwart von zusätzlich als Inhibitor anwesendem Kupferpulver gearbeitet wird.
- 15 (d) nach beendeter Umesterung, aber vor dem Entfernen des vorzugsweise verwandten (Meth-)Acrylsäurealkylesterüberschusses wahlweise ein unter Aufarbeitungsbedingungen nicht oder nur in vernachlässigbarer Menge flüchtiges, gegenüber den Bestandteilen des Reaktionsgemisches inertes Verdünnungsmittel (wie im Handel erhältliche
- 20 Dibenzylbenzolisomerengemische oder Silikonöle) zusetzt, um die Temperaturbelastung der Monomeren vor allem gegen Ende der zur Abtrennung von unumgesetztem Ausgangsmaterial, aber auch von ggf. gebildeten Polymeren notwendigen Destillation
- 25 so gering wie möglich zu halten, falls die Reinigung der Monomeren durch andere bekannte Methoden, wie z. B. durch Perkolation, nicht vorgezogen wird,
- 30 (e) die Umesterungen bei Sumpftemperaturen des Reaktionsgemisches von 30 bis 120 °C, vorzugsweise 65 bis 95 °C, durchführt,
- 35 (f) wobei man den jeweils benutzten Umesterungskatalysator vor Beginn der Aufarbeitung gegebenenfalls inaktiviert, beispielsweise durch Hydrolyse der Metallalkoxide.

Die Umsetzung kann auch in Gegenwart inerte Löse-
mittel, wie leicht siedender Kohlenwasserstoffe, durch-
geführt werden, doch wird man im allgemeinen darauf
verzichten, wenn die Löslichkeit einzelner Komponenten
5 des Reaktionsgemisches begrenzt ist, oder die Flüchtig-
keit der Lösemittel zu unerwünschten Störungen bei
der Estergleichgewichtseinstellung führt.

Als Thioetheralkohole eignen sich beispielsweise
10 Oxethylate mit 1 bis 3 Ethylenoxidmolekülen des
Thiophenols, des Benzylmercaptans und der Thionaphthole,
wobei die aromatischen Grundkörper auch substituiert
sein können, beispielsweise durch Alkylgruppen oder
Chlor. Oxethylate des Thiophenols sind bevorzugt.

15 Als Ester ungesättigter Monocarbonsäuren können Methyl-,
Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, iso-Butylester
der Acrylsäure und der Methacrylsäure eingesetzt
werden. Ethylester sind bevorzugt, da sie nicht in
20 unerwünschter Weise zur Bildung schwerlöslicher und
daher katalytisch inaktiver Verbindungen durch
metathetische Umsetzung mit den Titankatalysatoren
führen, da sie rascher bei den Umesterungen reagieren
als Ester mit längerer Alkylkette und da der aus ihnen
25 entstehende Ethylalkohol relativ leicht aus dem
Reaktionsgemisch entfernt werden kann. Die Alkyl-
acrylate und -methacrylate können im Molverhältnis
1 : 1 bis 20 : 1, bezogen auf den jeweiligen Thioether-
alkohol, eingesetzt werden. Bevorzugt wird mit einem
30 geringen Überschuß an (Meth-)Acrylester gearbeitet,
wie er bei einem Molverhältnis von 2 : 1 bis 4 : 1
gegeben ist.

Als Umesterungskatalysator können Säuren, vorzugsweise
35 p-Toluolsulfonsäure, in Mengen von 0,5 bis 3 %, bezogen
auf den eingesetzten Thioetheralkohol verwandt
werden, doch sind wegen der bei diesen Umsetzungen

beobachteten, leicht eintretenden Polymerisationen Ausbeuteminderungen ebenso zu befürchten wie Etherspaltungen, die bei den zur Reindarstellung der Monomeren häufig notwendigen Temperaturen von mehr als 150 °C in Gegenwart auch geringer Säuremengen beobachtet werden können. Die sauren Umesterungskatalysatoren, vorzugsweise p-Toluolsulfonsäure, setzt man insbesondere zur Umesterung der Methylester ein. Bevorzugte Umesterungskatalysatoren für die Umesterung der Alkylester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen sind Titanalkoxydate, besonders bevorzugt ist Titan-tetrabutylat. Die Titanverbindungen werden im allgemeinen in Mengen von 0.1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Reaktionsgemisches, zugesetzt, wobei Mengen zwischen 0,5 und 1,5 Gew.-% aus Gründen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Kosten bevorzugt sind.

Als Stabilisatoren kommen eine Vielzahl vorzugsweise phenolischer Verbindungen infrage. Hinsichtlich der Auswahl sei auf die einschlägige Literatur (z. B. R. W. Layer "Non-staining Antioxidants" in G. Scott "Developments in Polymer Stabilization" (Part 4) Seite 135 ff., Applied Science Publishers Ltd. London (1981) bzw. W. Kunze "Antioxidantien" in "Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie" Band 8, Seite 19 ff. (1974) verwiesen. Bevorzugt setzt man sterisch gehinderte Phenole mit niedrigem Dampfdruck, wie z. B. 2,2'-Methylen-bis-(6-tert.butyl-4-methylphenol), ein. Die Menge sollte nicht unter 0,2 Gew.-% des Reaktionsgemisches liegen. Auch kann wahlweise zusätzlich etwas Kupferpulver (Menge \geq 0,2 Gew.-% bezogen auf eingesetzten Thioetheralkohol) zugesetzt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren neuen schwefelhaltigen Ester der Acrylsäure und der Methacrylsäure sind für zahlreiche Anwendungen geeignet. Infolge der Thioethergruppe sollten die neuen Verbindungen physiologische Aktivität gegenüber Pilzen und Bakterien entfalten und deren Wachstum hemmen. Aufgrund ihrer hohen Brechungsindizes liegt beispielsweise ein Einsatz als Comonomer bei der Herstellung von Copolymeren nahe, die zur Herstellung von Kunststoffoptikteilen geeignet sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

15 Beispiel 1

1.1 Herstellung von Oxethylaten des Thiophenols

In einem 5 l-Autoklaven werden 1,668 kg Thiophenol vorgelegt und darin 1,3 g Natriumhydroxid suspendiert. Unter Rühren wird aufgeheizt und bei 130 bis 140 °C 1,332 kg Ethylenoxid bei max. 2 bar zugesetzt.

Nach Abschluß der Reaktion wird abgekühlt, eine zum basischen Katalysator äquivalente Menge Eisessig zugesetzt und das Gemisch der entstandenen Oxethylate zunächst am Rotationsverdampfer von gebildetem Natriumacetat abgetrennt. Die durch Ethylenoxidaddition an Thiophenol gebildeten Oxethylate mit 1 bis 3 Ethylenoxideinheiten lassen sich durch Fraktionierung an einer mit Metallfüllkörpern (3 x 3 mm) beschickten Kolonne in die einzelnen Thioetheralkohole (TPEOn) auftrennen:

3321501

15.08.80

- 17 -

O.Z. 3893

- 2- $\sqrt{\text{Phenylmercapto}}$ ethanol (TPE01); Sdp. 140 °/10 mbar;
 $n_D^{20} = 1.5920$,
 2- $\sqrt{(2'\text{-Phenylmercapto})\text{ethoxy}}$ ethanol (TPE02);
 Sdp. 112 °/0.09 mbar; $n_D^{20} = 1.5658$,
 5 2{2'- $\sqrt{(2''\text{-Phenylmercapto})\text{ethoxy}}$ ethoxy}ethanol (TPE03);
 Sdp. 135 °/0.02 mbar; $n_D^{20} = 1.5489$.

10 Die Reinheit der Thioetheralkohole wird durch gas-
 chromatographische Analyse (an einer mit Methylsilikonöl
 belegten Kapillarsäure) ermittelt. Für die Herstellung
 der in den folgenden Beispielen beschriebenen Acrylsäure-
 und Methacrylsäureester wurden Thioetheralkohole in
 einer Reinheit von $\geq 98\%$ verwandt.

15 Die Konstitution der Thioetheralkohole wird durch das
 Intensitätsverhältnis und die Lage der Signale in
 den ^1H -NMR-Spektren bestätigt (gemessen in CCl_4)

20 H (aromat) 7.15 - 7.23 ppm H (-O-CH₂-) 3.5 - 3.6 ppm
 H (-S-CH₂) 2.93 - 2.97 ppm

1.2 Herstellung von 2- $\sqrt{\text{Phenylmercapto}}$ ethyl-acrylat

In einem mit ^{vakuiert} Innenthermometer, Kapillare und aufge-
 25 setzter Kolonne (30 cm Länge; 3 x 3 mm-Metallfüllkörper)
 ausgerüsteten Dreihalskolben wurden 2 Mol (308,6 g)
 2-Phenylmercaptoethanol (TPE01), 8 g 2.2'-Methylen-
 bis(6-tert.butyl-4-methyl-phenol) (BKF) und 5 g
 Kupferpulver vorgelegt. Nach Zusatz von 5 Mol (500 g)
 30 Ethylacrylat und 10 cm³ Titan-tetrabutylat wird die
 Apparatur mehrfach evakuiert und der Unterdruck jeweils
 mit Inertgas (Stickstoff oder Argon) aufgehoben.
 Anschließend wird der Druck in der Apparatur auf ca.
 280 mbar eingestellt und der Kolbeninhalt auf 75 °C
 35 erwärmt. Die Siedekapillare wird mit Inertgas abge-
 deckt. Am Kopf der Kolonne geht ein Ethanol/Ethylacrylat-
 Azeotrop über.

Durch Absenken des Druckes im Laufe der Reaktion bis auf ca. 210 mbar wird ein Überschreiten einer Sumpftemperatur von 75 °C vermieden. Nachdem eine gaschromatographische Analyse den weitgehenden Umsatz des eingesetzten Thioetheralkohols anzeigt (nach ca. 12 Stunden Reaktionszeit), werden dem Reaktionsgemisch 250 g Dibenzylbenzol zugesetzt, unumgesetztes Ethylacrylat unter vermindertem Druck entfernt und der verbleibende Rückstand über eine geeignete Destillationsvorrichtung von nichtflüchtigen Anteilen befreit. Dabei wird in den Vorlagen jeweils eine geringe Menge Stabilisator (zwischen 5 und 100 mg BKF) vorgelegt. Die Reinheit des erhaltenen Destillats wird gaschromatographisch bestimmt (97,9 %).

Ausbeute

375 g 2-[Phenylmercapto]ethylacrylat (TPE01AC) (= 88,2 % d. Th.); Sdp. 100 °/0.05 mbar;
 $n_D^{20} = 1.5581$.

Die Konstitution wird durch Intensität und Lage der Signale des ^1H -NMR-Spektrums bestätigt (Lösungsmittel CCl_4):

H (aromat.) 7.09 ppm H (olefinisch) 5.5 - 6.3 ppm
H (-CO-O-CH₂-) 4.10 ppm H (-S-CH₂-) 2.92 ppm

1.2a

Das Beispiel 1.2 wird unter Verwendung von 154,3 g (1 Mol) TPE01 und 250 g Ethylacrylat in Gegenwart von 5 ml Titan-tetrabutylat, 4 g BKF und 2.5 g Kupferpulver wiederholt. Nach 12 Stunden war ein Umsatz von 94 % des eingesetzten TPE01 erreicht. Das überschüssige Ethylacrylat wurde abgezogen und der Rückstand ohne Zusatz eines Verdünnungsmittels fraktioniert.

Ethylacrylat und 0,82 g Aluminium-tris-isopropylat bei maximal 85 °C Sumpftemperatur zur Reaktion gebracht. Nach 18 Stunden Reaktionszeit ist ein Gehalt von 3,82 % TPEO1AC neben 53,05 % Ausgangsmaterial TPEO1 und 13.2 % Polymeren mittels gaschromatographischer Analyse unter Verwendung eines inneren Standards nachzuweisen, d. h. es wurde ein Umsatz des Thioetheralkohols von >6.7 % erzielt.

10 Beispiel 5

Nach der in Beispiel 1.2 geschilderten Verfahrensweise werden 61,7 g (0,4 Mol) TPEO1 und 88,0 g (0,88 Mol) Ethylacrylat in Gegenwart von 0,9 g BKF, 0,2 g Kupferpulver und 0,6 g p-Toluolsulfonsäure umgesetzt. Bei einer Sumpftemperatur von 75 bis 85 °C ist nach 4 Stunden gaschromatographisch ein Gehalt von 32,66 % TPEO1 neben 4,92 % TPEO1AC (und ca. 41,5 % Polymer) nachzuweisen, d. h. der Umsatz des eingesetzten TPEO1 beträgt > 13,1 %.

Beispiel 6

Herstellung von 2-[2'-Phenylmercaptoethoxy]ethylacrylat

25

Nach der in Beispiel 1.2 geschilderten Verfahrensweise werden 124,0 g (0,63 Mol) Phenylmercaptoethoxyethanol (TPEO2) mit 160 g (1,6 Mol) Ethylacrylat, 1,3 g Kupferpulver, 2 g BKF und 3,2 ml Titan-tetrabutylat versetzt und bei 72 bis 81 °C binnen 5,8 Stunden zur Reaktion gebracht. Nach der gaschromatographischen Analyse haben sich zu diesem Zeitpunkt mehr als 75 % des eingesetzten Thioetheralkohols zu 2-[2'-Phenylmercaptoethoxy-]ethylacrylat (TPEO2AC) umgesetzt.

30

3321501

- 19

O.Z. 3893

Ausbeute: 140.5 g TPEO1AC (= 67,5 % d. Th.).

Beispiel 2

5 Herstellung von 2-[Phenylmercapto]ethylacrylat

Nach den Angaben des Beispiels 1.2 werden 617.2 g
(4 Mol) 2-Phenylmercaptoethanol mit 1 000 g (10 Mol)
Ethylacrylat in Gegenwart von 10 ml Titan-tetrabutylat,
10 8 g BKF und 2.5 g Kupferpulver binnen 15 Stunden
umgesetzt. Nach Zusatz von 500 g Dibenzylbenzol wird
(wie in Beispiel 1.2 beschrieben) aufgearbeitet und
durch Destillation 460 g 2-Phenylmercaptoethylacrylat
(Reinheit 86.6 %) gewonnen, d. h. eine Ausbeute von
15 47,8 % d. Th. erzielt.

Beispiel 3

20 Herstellung von 2-[Phenylmercapto]ethylacrylat

In der in Beispiel 1.2 beschriebenen Verfahrensweise
werden 0.4 Mol TPEO1 (61.7 g) mit 0.2 g Kupferpulver,
0,9 g BKF, 88 g Ethylacrylat und 1.2 ml Titan-tetra-
n-propylat (anstelle von Titan-tetrabutylat) versetzt und
25 binnen 15 Stunden zu 94 % umgesetzt. Die bei der Auf-
arbeitung erhaltenen Destillate enthalten insgesamt
46 g 2-Phenylmercaptoethylacrylat (Ausbeute: 55,2 %
d. Th.).

30 Beispiel 4

Herstellung von 2-[Phenylmercapto]ethylacrylat

Analog zu der in Beispiel 1.2 gegebenen Vorschrift
35 werden 61,7 g (0,4 Mol) TPEO1 in Gegenwart von 0,9 g
BKF, 0,2 g Kupferpulver und 88,0 g (0.88 Mol)

Beispiel 7

Herstellung von TPE02AC

5 Beispiel 6 wird mit dem Unterschied wiederholt,
daß 83,2 g TPE02 (0,42 Mol) in Gegenwart von 2,3 ml
Titanetetraäthylat, 1,3 g BKF und 1,05 g Kupferpulver
mit 105 g Ethylacrylat umgesetzt werden. Nachdem
nach 5 Stunden ein gaschromatographisch ermittelter
10 Umsatz von ca. 79 % des eingesetzten TPE02 nachzu-
weisen war, wurden 57 g eines Silikonöls zugesetzt,
der Überschuß an Ethylacrylat entfernt und aus dem
Rückstand TPE02AC durch Fraktionierung isoliert.

15 Ausbeute: 20,8 g 2-[2'-Phenylmercaptoethoxy]-
ethylacrylat (= 20 % d. Th.); Sdp. 137 °C/0,02 mbar;
 $n_D^{20} = 1.5469$

Die Konstitution wird durch das ^1H -NMR-Spektrum
20 bestätigt.

H (aromat.) 7,18 ppm H (olefinisch) 5,6 - 6,4 ppm
H (-COO-CH₂-) 4,15 ppm H (-S-CH₂) 2,98 ppm
H (-OCH₂) 3,53 ppm (Lösungsmittel CCl₄).

25

Beispiel 8Herstellung von [2'-(2"-Phenylmercaptoethoxy)ethoxy]
ethylacrylat (TPE03AC)

30

In der in dem Beispiel 1.2 beschriebenen Verfahrens-
weise werden 99,6 g (0,41 Mol) 2-[2'-(2"-Phenylmercapto-
ethoxy)ethoxy]ethanol (TPE03) mit 98 g (0,98 Mol)
Ethylacrylat in Gegenwart von 1,2 cm³ Titanetetraäthylat,
35 1 g BKF und 0,3 g Kupferpulver bei einer Sumpftemperatur
von 71 bis 87 °C zur Reaktion gebracht.

5 Binnen 7,25 Stunden wird ein Umsatz von 92,1 % des eingesetzten Thioetheralkohols erzielt (laut gaschromatographischer Analyse). Nach Zusatz von 37 g Silikonöl wird der Überschuß an Ethylacrylat entfernt und der verbleibende Rückstand fraktioniert.

Ausbeute: 48,3 g TPEO3AC (= 39,8 % d. Th.)
Sdp. 167 °/0,1 mbar $n_D^{20} = 1.5352$

10 Beispiel 9

Herstellung von 2-[Phenylmercaptoethyl]methacrylat (TPEO1MAC)

15 In der in Beispiel 1.2 beschriebenen Weise werden 77,1 g (0,5 Mol) 2-Phenylmercaptoethanol mit 131,7 g (1,15 Mol) Ethylmethacrylat in Gegenwart von 1,3 cm³ Titantetrabutylat, 1,0 g BKF und 0,3 g Kupferpulver bei einer Sumpftemperatur von 82 bis 92 °C umgeestert.
20 Nach 4,3 Stunden ist ein Umsatz von 98,3 % des eingesetzten TPEO1 laut GC-Analyse erreicht. 34 g Silikonöl werden zugesetzt, der Überschuß an Ethylmethacrylat wird abgezogen und der Rückstand fraktioniert.

25 Ausbeute: 49,8 g TPEO1MAC (= 44,8 % d. Th.)
Sdp. 102 °/0,03 mbar $n_D^{20} = 1.5510$

Die Konstitution wird durch das ¹H-NMR-Spektrum (Lösungsmittel CCl₄) bestätigt.

30

H (aromat.) 7,27 ppm H (olefinisch) 5,99/5,44 ppm
H (-COOCH₂) 4,22 ppm H (-SCH₂-) 3,07 ppm
H (-CH₃) 1,84 ppm

o-

t,

ur

3321501

- 21 - 23

O.Z. 3893

Beispiel 10

Herstellung von 2-[2'-Phenylmercaptoethoxy]-ethylmethacrylat (TPE02MAC)

5 In der in Beispiel 1.2 beschriebenen Verfahrensweise werden bei einer Reaktionstemperatur von 88 bis 97 °C 99,14 g (0,5 Mol) 2-[2'-Phenylmercaptoethoxy]-ethanol (TPE02) in Gegenwart von 1,0 g BKF, 0,3 g Kupferpulver
10 und 1,4 cm³ Titan-tetrabutylat mit 131,0 g Ethylmethacrylat (1,1 Mol) umgesetzt. Nach 5,9 Stunden ist ein Umsatz von 97,6 % (laut GC-Analyse) erreicht. Nach Zugabe von 38 g Silikonöl wird überschüssiges Ethylmethacrylat abgezogen und der Rückstand fraktioniert.

15 Ausbeute: 70,8 g TPE02MAC (Δ 53,2 % d. Th.)
Sdp. 133 °/0,07 mbar $n_D^{20} = 1.5408$

20 Die Konstitution wird durch das in CCl₄ als Lösungsmittel aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum bestätigt.

H (aromat.) 7,19 mm H (olefinisch) 6,02/5,48 ppm
H (-COOCH₂) 4,16 ppm H (-OCH₂-) 3,55 ppm
H (-SCH₂-) 2,98 ppm H (-CH₃) 1,88 ppm

25

Beispiel 11

Herstellung von 2-[2'-(2"-Phenylmercaptoethoxy)-ethoxy]ethylmethacrylat (TPE03MAC)

30

In der in Beispiel 1.2 beschriebenen Verfahrensweise werden bei 85 bis 94 °C binnen 5,5 Stunden 99,6 g (0,41 Mol) 2-[2'-(2"-Phenylmercaptoethoxy)-ethoxy]-ethanol (TPE03) mit 107,9 g (0,94 Mol) Ethylmethacrylat in
35 Gegenwart von 1,0 g BKF, 0,3 g Kupferpulver und 1,2 cm³ Titan-tetrabutylat umgesetzt.

3321501

- 22 - 24

O.Z. 3893

Nach dieser Zeit ist ein Umsatz von 79,2 % erreicht.
Es werden 38 g Silikonöl zugesetzt, der Überschuß
an Ethylmethacrylat entfernt und der Rückstand fraktio-
niert.

5

Ausbeute: 59,8 g TPEO3MAC (= 47,0 % d. Th.)
Sdp. 159 °/0,1 mbar $n_D^{20} = 1.5327$

Beispiel 12

10

In der im Beispiel 1.2 beschriebenen Verfahrensweise
werden jeweils 77,1 g TPEO1 (0,5 Mol) in Gegenwart
von 1,2 cm³ Titanatetrabutylat, 1 g BKF und 0,6 g
Kupferpulver mit 125,6 g Ethylmethacrylat (1,1 Mol)

15

umgesetzt. Als Schleppmittel für den freiwerdenden
Ethylalkohol werden 25 cm³ Diisopropylether zuge-
setzt. Die Umesterung wird bei unterschiedlichen

20

Ausbeute an 2-Phenylmercaptoethylmethacrylat (TPEO1MAC)
aus den gaschromatographisch bestimmten Anteilen des
Reaktionsgemisches an gebildetem TPEO1MAC und unumge-
setztem TPEO1 errechnet.

25

| Reaktionstemperatur | Reaktionszeit | Ausbeute TPEO1MAC |
|---------------------|---------------|-------------------|
| 40 °C | 14,5 Stunden | 4,8 % |
| 60 °C | 4,2 Stunden | 10,9 % |
| 120 °C | 5,2 Stunden | 89,4 % |

anol

3